

Erteilt auf Grund des Ersten Überl itungsgesetzes vom 8. Juli 1949.
(WIGBl. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
3. SEPTEMBER 1953

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 888 699
KLASSE 12q GRUPPE 2
F 3318 IV c / 12q

Dr. Siegfried Strugger, Münster (Westf.),
Dr. Dr. h. c. Otto Bayer, Leverkusen-Bayerwerk und
Dr. Siegfried Petersen, Leverkusen-Schlebusch
sind als Erfinder genannt worden

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen-Bayerwerk

Verfahren zur Herstellung von quartären Ammoniumverbindungen
der polycyclischen Reihe

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 3. Juni 1943 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 24. Dezember 1952
Patenterteilung bekanntgemacht am 23. Juli 1953

Der Erfindung liegt die neue und überraschende Erkenntnis zugrunde, daß aromatische Verbindungen mit mindestens drei kondensierten Ringen, welche quartäre Aminogruppen in Seitenketten tragen, gut wasserlöslich sind und wertvolle desinfizierende Eigenschaften entfalten. In vielen Fällen schäumen ihre wäßrigen Lösungen; manche von ihnen gelieren beim Erkalten. Sie zeigen oft ausgesprochene Fluoreszenzeigenschaften, zumal im UV-Licht. Die neuen quartären Verbindungen eignen sich als Textilhilfsmittel und als pharmazeutisch wirksame Körper, vor allem als Bakterien abtötende und das Bakterien-

wachstum stark hemmende Verbindungen mit oft stark spezifischen Eigenschaften. Als aromatische Verbindungen mit mindestens drei kondensierten Ringen seien genannt: Anthrazen, Fluoren, Phenanthren, Benzophenanthren, Anthrachinon, Benzanthron, Pyren, Benzpyren, Chrysen, Perylen, Reten und Picen. Diese Ringsysteme können durch Alkylgruppen, Halogene oder beliebige andere Reste substituiert sein. Die quartäre Aminogruppe sitzt vorzugsweise in einer aliphatischen Seitenkette, die durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochen und mit der polycyclischen Verbindung auf verschiedenste

Weise, beispielsweise über eine Säureamid-, Urethan- oder eine Harnstoffgruppe, verbunden sein kann.

Auf Grund der angegebenen Konstitution ergeben sich ohne weiteres die verschiedenen für die Herstellung der neuen Verbindungen geeigneten Möglichkeiten.

Zunächst kann man von solchen aromatischen Verbindungen mit mindestens drei kondensierten Ringen ausgehen, welche bereits tertiäre Aminogruppen tragen, und diese in quartäre Ammoniumverbindungen überführen. Die Herstellung der als Ausgangsmaterialien dienenden polycyclischen Verbindungen mit tertiären Aminogruppen kann beispielsweise in der Art erfolgen, daß man Carbonsäuren oder Sulfosäuren der polycyclischen Verbindungen als Ester oder Säurechloride mit Diaminoverbindungen umsetzt, deren eine Aminogruppe primär oder sekundär ist, während die andere Aminogruppe tertiär ist. Geeignete Diaminoverbindungen sind beispielsweise 3-Aminodimethylanilin, 4-Aminodiäthylanilin, 1-Amino-3-dimethylamino-propan, N-(Aminopropyl)-piperidin oder N-(Aminopropyl)-pyrrolidin. An Stelle von Carbonsäuren oder Sulfosäuren der polycyclischen Verbindungen können auch Isocyan säureester oder Isothiocyan säureester derselben für die Verknüpfung mit den Diaminoverbindungen benutzt werden. In diesen Fällen können die Diaminoverbindungen auch durch Oxyverbindungen tertiärer Aminoverbindungen ersetzt werden, da Isocyan säure- und Isothiocyan säureester auch mit Oxygruppen leicht reagieren. Eine andere Möglichkeit zur Herstellung der für diese Ausführungsform benötigten Ausgangsmaterialien besteht darin, daß man Aminogruppen- oder evtl. hydroxylgruppenhaltige polycyclische Verbindungen mit Verbindungen umsetzt, welche neben Säurechlorid-, Säureanhydrid-, Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppen noch Halogenatome enthalten. Wenn dann Umsetzung zwischen der Amino- bzw. Oxygruppe und den stark reaktionsfähigen Säurechlorid-, Isocyanat- u. dgl. Gruppen unter Verknüpfung eingetreten ist, kann das verbliebene bewegliche Halogenatom gegen eine sekundäre Base ausgetauscht werden. Für die Überführung der tertiären Aminogruppen in quartäre Ammoniumgruppen können die üblichen Mittel, beispielsweise Chlormethyl-, Bromäthyl-, Jodäthyl-, Benzylchlorid, Allylbromid, Dimethylsulfat u. dgl., benutzt werden.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung der neuen Verbindungen mit den obengenannten Eigenschaften besteht darin, daß man tertiäre Basen mit solchen aromatischen Verbindungen mit mindestens drei kondensierten Ringen umsetzt, welche in Seitenketten wenigstens ein bewegliches Halogenatom enthalten. In diesem Fall dienen also die halogenhaltigen polycyclischen Verbindungen dazu, die tertiäre Aminogruppe quartär zu machen. Halogenhaltige Derivate der genannten polycyclischen Verbindungen, welche für diese Zwecke geeignet sind, können beispielsweise gemäß den Ausführungen des vorstehenden Absatzes durch Einwirkung von halogenhaltigen aliphatischen Verbindungen mit Säurechlorid-, Säureanhydrid-, Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppen auf Amino- oder Oxyderivate der genannten polycyclischen Ver-

bindungen hergestellt werden. In den vorstehend genannten Verbindungen können die Halogenatome durch eine Hydroxylgruppe ersetzt sein, die mit Schwefelsäure oder einer organischen Sulfonsäure, z. B. Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure, verestert ist. Als tertiäre Basen, welche für diese Ausführungsform geeignet sind, seien beispielsweise Trimethylamin, Triäthylamin, Triäthanolamin, Dimethylanilin, Pyridin, Chinolin und deren Homologen genannt.

Die beiden vorstehend beschriebenen Ausführungsformen und insbesondere die an erster Stelle erwähnte verlaufen besonders glatt, wenn man als Medium für die Umsetzung einen Ester eines Glykolmonomethyläthers verwendet, z. B. das Glykolmonomethyläther-acetat, da sich die gebildeten quartären Verbindungen aus diesem Medium gut kristallin abscheiden.

Als dritte Möglichkeit zur Herstellung der neuen Verbindungen sei die Ausführungsform genannt, daß man aromatische Verbindungen mit mindestens drei kondensierten Ringen mit Verbindungen umsetzt, die quartäre Aminogruppen enthalten, wobei beide Ausgangsmaterialien Substituenten enthalten, die sie zu einer doppelten Umsetzung befähigen, z. B. Halogenatome im einen Fall und primäre oder sekundäre Aminogruppen im anderen Fall. Auch bei dieser Ausführungsform kann die Verknüpfung durch Zwischenglieder beispielsweise mit Hilfe von Cyanurchlorid oder Phosgen erfolgen.

Beispiel 1

Das 1-(3'-Pyrenoyl)-amino-3-dimethylamino-propan vom Schmelzpunkt 103 bis 106° (sintert bei 95°), hergestellt aus 3-Pyren-carbonsäurechlorid und 1-Amino-3-dimethylamino-propan, wird quartär gemacht:

a) durch Jodäthyl: 4,0 Gewichtsteile 1-(3'-Pyrenoyl)-amino-3-dimethylamino-propan werden bei 40° in wenig Glykolmonomethyläther-acetat gelöst. Man erhitzt die Lösung mit 1,9 Gewichtsteilen Äthyljodid 15 Minuten im Bombenrohr auf 130 bis 140°, dekantiert vom ausgeschiedenen Öl ab, löst letzteres in wenig heißem Alkohol, filtriert und läßt auskristallisieren; gelbe, gut wasserlösliche Kristalle vom F. 160°. Ausbeute 4,8 Gewichtsteile.

b) durch Benzylchlorid: 10,0 Gewichtsteile 1-(3'-Pyrenoyl)-amino-3-dimethylamino-propan werden in 50 Teilen Benzylchlorid 24 Stunden auf 110° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in 200 Teile Wasser gegossen und durch Wasserdampf das überschüssige Benzylchlorid abgeblasen; dann klärt man die wäßrige Lösung mit Tierkohle und dampft sie im Vakuum ein; gelbes, gut wasserlösliches Öl, das nach einiger Zeit kristallin wird. F. 213°, Ausbeute 12,7 Gewichtsteile.

Beispiel 2

6 Gewichtsteile des 1-(3'-Pyrenoyl)-aminopropyl-(3)-pyrrolidins werden in 40 Gewichtsteilen Glykolmonomethyläther-acetat gelöst und mit 3 Gewichtsteilen frisch destilliertem Dimethylsulfat versetzt. Die Anlagerung des Dimethylsulfats erfolgt spontan

unter Erwärmung; es bilden sich zwei Schichten. Man beendet die Reaktion durch 1stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad. Das harzige Reaktionsprodukt wird von der Mutterlauge durch Dekantieren getrennt.

5 Man erhält das quarternäre Ammoniumsalz als helles, gut wasserlösliches Harz in einer Ausbeute von 9,5 Gewichtsteilen. Ersetzt man unter sonst gleichen Bedingungen die 3 Gewichtsteile Dimethylsulfat durch 4 Gewichtsteile 4-Chlorbenzylchlorid und erhitzt die 10 Komponenten 1 Stunde zum Sieden, so erhält man das Chlorid der analogen 4-Chlorbenzylverbindung als zähes Harz, das sich leicht in Wasser löst. Die wäßrigen Lösungen fluoreszieren, namentlich im Ultraviolett, stark violett. Man kann die Umsetzung 15 mit 4-Chlorbenzylchlorid auch in Toluol vornehmen.

Das 1-(3'-Pyrenoyl)-aminopropyl-(3)-pyrrolidin wird erhalten durch Kondensation von 1-Aminopropyl-(3)-pyrrolidin mit Pyren-3-carbonsäurechlorid; F. des Hydrochlorids 247 bis 248°.

Beispiel 3

40,3 Gewichtsteile 1-(3'-Pyrensulfonyl)-amino-3-dimethylamino-propan werden in 250 Gewichtsteilen Glykolmonomethyläther-acetat mit 20 Gewichtsteilen 25 4-Chlorbenzylchlorid 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rühren auf 80 bis 90° erwärmt; das gelbliche Anlagerungsprodukt scheidet sich reichlich kristallin aus, F. 206 bis 207°. Es ist klar löslich in Wasser. Die Lösung fluoresziert gelbgrün; die wäßrige Lösung 30 wird durch Elektrolyte sehr leicht gefällt.

Das 1-(3'-Pyrensulfonyl)-amino-3-dimethylamino-propan wird erhalten durch Acylierung von 1-Amino-3-dimethylamino-propan mit Pyren-3-sulfochlorid (F. 167°); das Kondensationsprodukt schmilzt bei 35 165°.

Beispiel 4

9,2 Gewichtsteile 1-(γ -Pyrenyl-3'-butyryl)-amino-3-dimethylamino-propan werden in 100 Gewichtsteilen 40 Glykolmonomethyläther-acetat mit 5 Gewichtsteilen 4-Chlorbenzylchlorid auf dem Wasserbad 1 Stunde auf 90° erwärmt, wobei sich eine viskose Ölschicht des quarternären Salzes abscheidet. Dieses Salz ist trotz mehrfachen Umlösens aus Wasser nicht zur 45 Kristallisation zu bringen. Es ist in Wasser klar löslich, die Lösung wird durch Elektrolyte sehr leicht gefärbt.

Das 1-(γ -Pyrenyl-3'-butyryl)-amino-3-dimethylamino-propan bildet sich bei der Acylierung von 1-Amino-3-dimethylamino-propan mit dem aus γ -Pyrenyl-3'-buttersäure (s. Look u. Hevett, Journal of the Chemical Society 1933, 402) mit Phosphorpen- 50 tachlorid leicht erhältlichen Carbonsäurechlorid vom Sdp. 151 bis 153°.

Beispiel 5

10 Gewichtsteile des N-(3'-Pyrenyl)-N'-(3-dimethylamino-propyl)-harnstoffs vom F. = 283° werden in 150 Teilen Glykolmonomethyläther-acetat heiß gelöst. Man fügt 8 Gewichtsteile Benzylchlorid hinzu und erwärmt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden. Die zunächst klare Lösung scheidet ein Öl aus, das beim Animpfen in der Kälte kristallin erstarrt. Zur Reinigung der

neuen quartären Verbindung wird aus Methylalkohol umkristallisiert. Man erhält grünlichgelbe, leicht 65 wasserlösliche Kristalle vom F. 160° (nach vorherigem Sintern). Die wäßrigen Lösungen leuchten im UV-Licht stark auf. Verwendet man an Stelle von 8 Teilen Benzylchlorid 10 Teile 4-Chlorbenzylchlorid, so bekommt man eine Verbindung, die sich sogleich 70 in wohlausgebildeten Kristallen ausscheidet und bei 224° schmilzt.

Der als Ausgangsmaterial verwendete N-(3'-Pyrenyl)-N'-(3-dimethylamino-propyl)-harnstoff ist aus Pyren-3-isocyanat und 3-Dimethylamino-propylamin er- 75 hältlich.

Beispiel 6

10 Gewichtsteile des im vorigen Beispiel angeführten N-(3'-Pyrenyl)-N'-(3-dimethylamino-propyl)-harnstoffs 80 werden mit 100 Teilen Glykolmonomethyläther-acetat und 15 Teilen Jodmethyl $\frac{1}{2}$ Stunde im Autoklav auf 140° erwärmt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Autoklavs erhält man eine halb feste Masse, die durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt werden kann. 85 Die reine Verbindung ist gelblichweiß, leicht wasserlöslich und schmilzt bei 144° nach vorherigem Sintern.

Beispiel 7

40 Gewichtsteile des Einwirkungsproduktes von 90 Pyren-3-isocyanat auf N-(3-Aminopropyl)-pyrrolidin werden in 300 Teilen Glykolmonomethyläther-acetat suspendiert und 35 Teile 4-Chlorbenzylchlorid zugegeben. Beim Erwärmen auf Siedetemperatur geht 95 zunächst alles in Lösung.

Nach 10 Minuten scheidet sich ein Öl ab, das bei weiterem Erhitzen auf dem Wasserbade langsam kristallisiert. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird die Verbindung in wohlausgebildeten 100 grüngelben Kristallen vom F. 229° erhalten. Ausbeute an reinem Material 22 Gewichtsteile.

Geht man von dem Einwirkungsprodukt des Pyren-3-isocyanates auf N-(3-Aminopropyl)-piperidin aus, so erhält man mit 4-Chlorbenzylchlorid eine quartäre 105 Verbindung vom F. = 210 bis 212°.

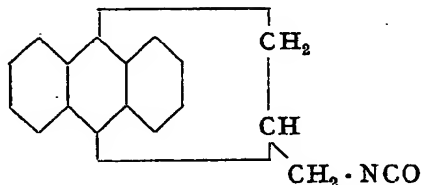
Beispiel 8

200 Gewichtsteile N-(2'-Chrysenyl)-N'-(3-dimethylamino-propyl)-harnstoff werden in 1000 Teilen Glykolmonomethyläther-acetat mit 170 Teilen 4-Chlorbenzylchlorid zum Sieden erhitzt. Sobald sich die entsprechende quartäre Verbindung als Öl abgeschieden hat, erniedrigt man die Temperatur auf 90° und heizt 115 5 Stunden weiter. Man trennt das Lösungsmittel von dem darunter schwimmenden Öl und kocht mit 750 Teilen Dioxan auf. Die Masse kristallisiert dabei und wird nach dem Absaugen in heißem Alkohol gelöst. Nach Zugabe von Dioxan erhält man 259 Teile 120 des quartären Salzes, das Lösungsmittel gebunden enthält. Es wird bei 138° weich und zersetzt sich bei 143 bis 145°. Die Verbindung löst sich in heißem Wasser. Ihre Lösungen gelieren beim Abkühlen sehr stark. Durch Salzzusatz wird der Körper aus 125 seinen Lösungen ausgefällt.

Der N-(2'-Chrysenyl)-N'-(3-dimethylamino-propyl)-harnstoff wird aus Chrysen-2-isocyanat und 3-Dimethylamino-propylamin gewonnen.

Beispiel 9

Man stellt aus dem Isocyanat der Formel



- 15 durch Umsetzung mit 3-Dimethylamino-propylamin den entsprechenden Harnstoff vom F. 103 bis 109° her. Erhitzt man diesen Harnstoff mit der gleichen Menge 4-Chlorbenzylchlorid in einem indifferenten Lösungsmittel, so scheidet sich die quartäre Verbindung nach 20 kurzer Zeit aus. Sie wird durch Verreiben mit Äther fest, aber nicht kristallin. Ihre wäßrigen Lösungen fluoreszieren bläulich. Das oben erwähnte Isocyanat wird hergestellt durch eine Diensynthese aus Anthracen und Acrylnitril, nachträgliche Reduktion 25 zum Amin und Phosgenierung.

Beispiel 10

- Aus dem in Beispiel 9 erwähnten Isocyanat und 30 3-Amino-N-dimethylanilin wird in üblicher Weise der entsprechende Harnstoff vom F. = 186 bis 188° gewonnen. 40 Teile dieses Harnstoffes werden mit 100 Teilen Glykolmonomethyläther-acetat und 15 Teilen Allylbromid 5 Stunden im Autoklav auf 140° erwärmt. 35 Nach dem Abkühlen und Öffnen hat sich die quartäre Verbindung als grünlichgelb fluoreszierendes wasserlösliches Öl im unteren Teil des Reaktionsgefäßes abgeschieden.

Beispiel 11

- 40 21,9 Gewichtsteile Phenanthren-3-isocyanat (F. = 48°; Kp₄ = 198 bis 204°) werden in 100 Teilen Toluol gelöst und mit 10,2 Teilen 1-Amino-3-dimethylamino-propan versetzt. Die Temperatur steigt auf 75° und 45 wird 1 Stunde bei 75 bis 80° gehalten. Man erhält eine in der Wärme vollkommen klare Lösung, die beim Erkalten gallertartig erstarrt. Ohne abzukühlen, läßt man 18 Teile geschmolzenes p-Chlorbenzylchlorid 50 zufließen. Die Temperatur steigt weiter auf 82°, und ein Öl scheidet sich aus, das nach etwa 1 Stunde zu einem festen weißen Kristallbrei erstarrt. Man 55 saugt ab, wäscht mit Äther und trocknet. Ausbeute: 43 g einer weißen wasserlöslichen Verbindung vom F. = 189 bis 193°.

Beispiel 12

- 6,6 Gewichtsteile 3-Diäthylaminoacetylaminopyren werden in 40 Gewichtsteilen Glykolmonomethyläther-acetat mit 4 Gewichtsteilen Diäthylsulfat 60 2 Stunden auf 90° erwärmt. Es scheidet sich ein viskoses Öl ab, das nicht kristallisiert; das Öl ist in Wasser klar löslich, die wäßrige Lösung fluoresziert nicht. Die Ausbeute beträgt 9 Teile.

Ersetzt man in diesem Beispiel das Diäthylsulfat durch eine entsprechende Menge Allylbromid, so erhält man das zugehörige Bromid nach 6stündigem Kochen in fast quantitativer Ausbeute. Es ist ein grünliches Kristallpulver, das in warmem Wasser klar löslich ist. Die wäßrige Lösung fluoresziert nicht.

Das 3-Diäthylaminoacetylaminopyren wird erhalten aus dem 3-Chloracetylaminopyren vom F. 240° durch Umsetzung mit Diäthylamin. Es schmilzt bei 115° und ist in verdünnter Essigsäure leicht löslich.

Beispiel 13

105 Gewichtsteile 3-Chloracetylaminopyren werden in 700 Gewichtsteilen Pyridin rasch eingetragen. Die Lösung wird unter Rühren rasch auf 95° erwärmt; aus der bei 75° vorübergehend klaren Lösung scheidet sich das quaternäre Salz als grünlicher Kristallbrei reichlich aus. Man erhält 112 Gewichtsteile des Ammoniumsalzes, das sich klar in Wasser löst; die wäßrige Lösung ist mit Chlornatrium leicht aussalzbar.

Der Schmelzpunkt des Chlorids ist > 250°.

Das 3-Chloracetylaminopyren entsteht durch Einwirkung von Chloressigsäureanhydrid auf 3-Aminopyren in Eisessiglösung. Die Verbindung schmilzt bei 240°.

Auch Chlormethylpyren kann in ähnlicher Weise mit Pyridin zur entsprechenden quartären Verbindung umgesetzt werden.

Beispiel 14

87 Gewichtsteile 2-Chloracetylaminochrysen in 500 Gewichtsteilen Pyridin werden binnen 1/2 Stunde auf 75° erwärmt. Das quaternäre Pyridiniumchlorid kristallisiert dabei reichlich aus. Zur völligen Reinigung wird es in 3000 Gewichtsteilen kochendem Wasser gelöst und aus der heißen filtrierten Lösung mit Natriumchloridlösung abgeschieden. Man erhält etwa 100 Teile fast farbloser Kristalle vom Zersetzungspunkt 242 bis 245°. Die Verbindung ist in heißem Wasser leicht löslich, die Lösung fluoresziert nicht. Das 2-Chloracetylaminochrysen entsteht aus 2-Aminochrysen in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chloressigsäureanhydrid. Es hat den Schmelzpunkt 238 bis 239°.

Beispiel 15

6 Gewichtsteile 3-Chloracetylaminopyren werden 2 Stunden in 50 Gewichtsteilen Glykolmonomethyläther-acetat mit 6 Gewichtsteilen Triäthylamin am Rückfluß gekocht. Die klare Lösung trübt sich, und es scheiden sich grünliche Kristalle des Triäthylammoniumchlorids ab. Die Ausbeute beträgt 7,5 Gewichtsteile. Das Salz ist in warmem Wasser klar löslich.

Beispiel 16

20 Gewichtsteile des N-(3'-Pyrenyl)-N'-(6-chlorhexyl)-harnstoffs werden in 150 Teilen Pyridin 8 Stunden lang gekocht. Die zunächst klare Lösung scheidet später 22 Teile grünlicher Kristalle aus, die abgesaugt und aus ziemlich viel Methanol umkristallisiert werden. Man erhält glänzende gelbe Nadelchen

vom F. 100 bis 103°, die beim Trocknen Kristallmethanol verlieren und dann bei 288° schmelzen. Die Verbindung ist in heißem Wasser löslich.

N-(3'-Pyrenyl)-N'-(6-chlorhexyl)-harnstoff wird aus 5 6-Chlorhexylisocyanat und 3-Aminopyren in Aceton hergestellt.

Beispiel 17

18,4 Gewichtsteile Cyanurchlorid, gelöst in 100 Gewichts-
10 teile Aceton, werden auf etwa 400 Gewichtsteile Eis getropft und somit fein ausgefällt. Sodann stellt man sich aus 35 Teilen des Chlorzinkdoppelsalzes von 1-Aminophenyl-3-trimethylammoniumchlorid eine
15 wäßrige Lösung her, aus der man mit Natriumcarbonat das Zink ausfällt und abfiltriert. Diese Lösung wird zu dem feinverteilten Cyanurchlorid langsam zugetropft. Bei 15° erhält man einen dicken Niederschlag, der beim Aufheizen auf 40° klar in Lösung geht. Bei dieser Temperatur fügt man 22 Teile 3-Amino-
20 pyren, gelöst in 200 Teilen Aceton, hinzu und heizt unter Rühren weitere 2 Stunden auf 60°. Man filtriert heiß von unlöslichen Bestandteilen ab. Aus dem Filtrat scheidet sich die gewünschte quartäre Pyrenverbindung beim Abkühlen aus. Man erhält
25 etwa 30 Teile einer in heißem Wasser gut löslichen, fluoreszierenden Substanz.

Beispiel 18

12,5 g 3-Chlormethyl-pyren vom Schmelzpunkt 150°,
30 erhalten aus 3-Pyrenyl-carbinol (Schmelzpunkt 123°) mit Thionylchlorid in Gegenwart von Diäthylanilin, werden in 50 g Pyridin bei 60° gelöst. Binnen kurzer

Zeit kristallisiert das quartäre Pyridiniumsalz in glänzenden Kristallen vom Schmelzpunkt 214° aus. Die Verbindung ist klar löslich in Wasser; die
35 wäßrige Lösung fluoresziert nicht, sie wird leicht durch Elektrolyte gefällt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung quartärer Ammoniumverbindungen der polycyclischen Reihe, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Derivate von aromatischen Ringsystemen mit mindestens drei kondensierten Ringen, welche tertiäre Aminogruppen in Seitenketten tragen, in die quartären
45 Ammoniumverbindungen überführt.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man tertiäre Basen durch Umsetzung mit solchen aromatischen Verbindungen mit mindestens drei kondensierten
50 Ringen, welche in Seitenketten wenigstens noch ein bewegliches Halogenatom bzw. ein mit Schwefelsäure oder einer organischen Sulfonsäure verestertes Hydroxyl enthalten, in quartäre Ammoniumverbindungen überführt. 55

3. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische Verbindungen mit mindestens drei kondensierten Ringen mit Verbindungen umsetzt, die quartäre Aminogruppen enthalten, wobei beide Ausgangsmaterialien Substituenten enthalten, die sie zu einer doppelten Umsetzung befähigen, z. B. Halogenatome im einen Fall und primäre oder sekundäre Aminogruppen im anderen Fall. 60

2

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO